

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 738 607** (13) **C1**

(51) МПК
[C08F 8/00 \(2006.01\)](#)
[B01J 20/26 \(2006.01\)](#)
 (52) СПК
[C08F 8/00 \(2020.08\)](#)
[B01J 20/26 \(2020.08\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 14.12.2020)

(21)(22) Заявка: [2019140662](#), 05.02.2020(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.02.2020Дата регистрации:
14.12.2020Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 05.02.2020(45) Опубликовано: [14.12.2020](#) Бюл. № [35](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: [US 3729457 A, 24.04.1973. RU](#)
[2163911 C1, 10.03.2001. RU 2653125 C1,](#)
[07.05.2018. SU 948110 A1, 23.04.1983.](#)Адрес для переписки:
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт,
53, ФИАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Пастухов Александр Валерьянович (RU),
Акунец Александр Алексеевич (RU),
Борисенко Наталия Глебовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физический институт
им. П.Н. Лебедева Российской академии
наук (ФИАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОПЛОТНЫХ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ
МОНОЛИТНОГО ТИПА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения высокопористых полимерных материалов малой плотности. Способ получения малоплотных сверхсшитых полимеров методом сшивания полимерных цепей в растворах полимеров в органическом растворителе из класса хлоралканов бифункциональными кросс-агентами в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса отличается от ближайшего аналога тем, что для получения монолитных образцов высокопористых сетчатых полимеров с низкой плотностью: используют жесткоцепные полимеры линейного строения, содержащие ароматические циклы: поли-альфа-метилстирол, олигофенилметилсилоксан, поли-2-винилнафталин, поли-N-винилкарбазол, полиаценафтилен; проводят реакцию сшивания полимерных цепей в растворах полимеров с концентрацией 1-2 масс. %; в качестве бифункциональных сшивающих соединений используют бис-хлорметильные производные дифенила или бензола в количестве 1,5-2 моль на 1 моль повторяющегося звена полимера; проводят удаление растворителя из полимерных органических гелей после синтеза методом лиофильной

сушки из бензола и методом сверхкритической сушки из диоксида углерода. Изобретение обеспечивает увеличение, пористости, удельной поверхности и объема микропор. 4 табл., 6 пр., 2 ил.

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области получения высокопористых полимерных материалов малой плотности, используемых в сорбционных технологиях, в газожидкостной хроматографии, в процессах газоразделения, в экспериментальных исследованиях, связанных с проблемой инерциального термоядерного синтеза (ИТС) (взаимодействие веществ с излучениями высокой мощности - лазерного и ионного).

Уровень техники

Получение и интенсивное исследование новых типов микропористых и мезопористых полимеров закономерно приводит к расширению области их практического использования, в частности для сорбции и разделении газов, в качестве катализаторов, субстратных сенсоров, в хроматографии, в различных промышленных сорбционных технологиях (очистка воды, селективная сорбция биологически-активных и других органических соединений в фармацевтической промышленности). Исследования физических процессов при взаимодействии мощного лазерного излучения с пористыми материалами различных классов - новая область применения пористых полимеров. Эти исследования являются одним из важных направлений экспериментальных и теоретических исследований для решения проблем инерциального термоядерного синтеза (ИТС). Поэтому создание новых высокопористых материалов для лазерных мишеней имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Такие материалы необходимы для создания устойчивого процесса имплозии мишени на границе скачка плотности, а также увеличения эффективности микровзрывов и термоядерного горения. Новые материалы для лазерных мишеней должны иметь особые свойства - нанопористую структуру и равномерный градиент плотности в микромасштабе лазерной мишени. Особый интерес представляют полимерные материалы с низкой плотностью (от 200 до 0,5 мг/см³), необходимые для экспериментов лазерного и тяжело-ионного инерциального синтеза [Orekhov A.S., Akunets A.A., Borisenko L.A., Gromov A.I., Merkuliev Yu. A., Pimenov V.G. Modern trends in low-density materials for fusion / Journal of Physics: Conference Series (2016) 012080, doi: 10.1088/1742-6596/688/1/012080; Kaur Ch., Chaurasia Sh., Borisenko N.G., Orekhov A.S., Leshma P., Pimenov V. G., Sklizkov G.V. Interaction of high-power laser radiation with low-density polymer aerogels / Quantum electronics, 2017, 47, N6, p. 495-502. doi: 10.1070/QEL16292].

Исследования процессов формирования плазмы при воздействии интенсивного лазерного излучения с малоплотными средами показали существенное влияние структурных особенностей материала мишени на устойчивость плазмы. При этом, процессы образования и развития гидродинамических возмущений в плазме связаны со структурой материала: размером структурных элементов, размером ячеек-пустот, их геометрической формой и т.д. В настоящее время, в лазерных экспериментах широко используются металлические, например берриллиевые пены, углеродные и полимерные малоплотные материалы (ПММ), в основном на основе эфиров целлюлозы, акрилатных и резорцин-формальдегидных композиций [Nagai K., Musgrave C.S.A., Nazarov W. A review of low density porous materials used in laser plasma experiments / Physics of plasma, 2018, 25, 030501. doi: 10.1063/1.5009689].

Основным преимуществом «полимерных пен» является экстремально низкая плотность образцов, до 0,5 мг/см³, что позволяет проводить эксперименты на действующих в настоящее время лазерных установках. Вместе с тем, большинство известных ПММ имеют волокнистую структуру с неоднородным распределением в пространстве элементов структуры и ячеек-пустот (пор), что может провоцировать развитие неустойчивости плазмы при воздействии лазерного импульса на такие

материалы. В связи с этим, актуальным является поиск новых ПММ с однородной микроячейковой структурой.

Пористые сшитые полимеры хорошо известны и находят различные области применения [Hodge P., Sherrington D.C. *Syntheses and Separations using Functional Polymers*. Wiley, New York, 1989; Yu C., Xu M.C., Svec F., Frechet J. M.J. / *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002, 40, p. 755-769]. В отличие от гелевых полимеров с небольшой степенью сшивки, которые становятся пористыми, когда набухают в растворителях, сильно сшитые полимеры имеют постоянную пористую структуру, которая образуется при их синтезе и сохраняется в сухом состоянии [Sherrington D.C. / *Chem. Commun.* 1998, p. 2275-2286]. В современных методах высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) часто используют колонки, заполненные пористыми полимерными гранулами [Xu M.C., Brahmachary E., Janco M., Ling F.H., Svec F., Frechet J.M.J. / *J. Chromatogr. A*, 2001, 928, p. 25-40]. В таких колонках поток подвижной фазы проходит относительно беспрепятственно между гранулами, тогда как движение жидкости в пористой структуре самих гранул затруднено. Для больших молекул диффузия в поры может быть очень медленной, что вызывает значительное расширение регистрируемого хроматографического пика. Для повышения эффективности разделения смеси органических соединений с большой молекулярной массой применяют колонки большой длины. Кроме того, скорости потока должны быть низкими, что значительно увеличивает время анализа. Перспективным подходом для решения этой проблемы стало использование пористых полимеров монолитного типа [Svec F., Frechet J.M. J. / *Science* 1996, 273, 205-211; Peters E.C., Svec F., Frechet J.M.J. / *Adv. Mater.* 1999, 11, p. 1169-1181]. Такие полимерные материалы применяются в аналитической химии, включая высокоэффективную жидкостную и мембранную хроматографию [патент США №8586641, публ. 19.11.2013; Xie S., Svec F., Frechet J.M.J. / *J. Chromatogr. A* 1997, 775, p. 65-72; Tennikov M.B., Gazdina N.V., Tennikova T. B., Svec F. / *J. Chromatogr. A* 1998, 798, p. 55-64], капиллярную электрохроматографию [Peters E.C., Petro M., Svec F., Frechet J.M.J. / *Anal. Chem.* 1997, 69, p. 3646-3649], микрофлюидику [Yu C., Xu M.C., Svec F., Frechet J.M.J. / *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2002, 40, p. 755-769], молекулярный импринтинг [Whitcombe M.J., Vulfson E.N. / *Adv. Mater.* 2001, 13, p. 467-478] высокопроизводительные биореакторы [Petro M., Svec F., Frechet J. M.J. / *Biotechnol. Bioeng.* 1996, 49, p. 355-363].

Среди известных пористых полимерных материалов сверхсшитые полимеры занимают особое место, так как представляют собой фундаментально-новые полимерные материалы с уникальными свойствами.

Способ получения сверхсшитых полимеров стирола впервые предложен Даванковым В.А., Цюрупой М.П. и Рогозиным С.В. [патент США №3729457, публ. 24.04.1973]. Сверхсшитые полимеры стирола, в этом патенте названные макросетчатыми полимерами стирола, получены методом сшивания линейных цепей полистирола в растворе бифункциональными реагентами (бис(хлорметил)дифенил, пара-ксилилендихлорид) по реакции Фриделя-Крафтса. Для получения сверхсшитого полистирола в другом патенте [авторское свидетельство СССР №948110, публ. 23.04.1983] авторы используют менее токсичный кросс-агент диметилформаль.

В сухом состоянии сверхсшитые полистиролы имеют низкую плотность (высокую пористость), вследствие неплотной упаковки цепей в жесткой и гомогенной полимерной сетке, образованной до начала фазового разделения в ходе синтеза. Структура этих сорбентов представляет собой полимерную сетку, обладающую огромной внутренней поверхностью (до 1900 м²/г) и способную набухать в любых органических и неорганических растворителях, а также, что наиболее важно, имеющую стабильный набор нанопор (1,5-50 нм, в зависимости от сорта сорбента) [упомянутый патент США №3729457; Davankov V.A., Tsyurupa M.P. *Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene - the first representative of a new class of polymer networks* / *Reactive Polym.*, 1990, v. 13, p. 27-43; Davankov V.A., Tsyurupa M.P.

Structure and properties of porous hypercrosslinked polystyrene sorbents Styrosorb / Pure and Appl. Chem. 1989, V. 61, N11, p. 1881-1888; Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review / Reactive & Functional Polymers. 2006, 66, p. 768-779].

Сверхшитые полистиролы обладают уникально высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим веществам, находящимся в водных или воздушных средах. Они нашли широкое применение для концентрирования микропримесей, а также в крупномасштабных сорбционных процессах в пищевой, химической, медицинской промышленности [Davankov V.A., Tsyurupa M.P., "Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials". Elsevier, Amsterdam, Boston, etc., 2011. 670 p]. В настоящее время производство промышленных сверхшитых полимерных сорбентов основано на традиционном методе сшивания стирол-дивинилбензолных сополимеров с помощью бифункциональных кросс-агентов [Purolite Product Guide. Characteristics and Application. Product Guide Rev 01/12. Purolite Company. 2011. 20 p.; Polymeric Adsorbent Resins for Industrial Applications. Purolite, 2017, 40 p].

Возможность практического использования в гидрометаллургии гранулированных сверхшитых полистиролов, например для экстракционного извлечения рения из урансодержащих растворов, описана в патентах [патент РФ №2294391, публ. 27.02.2007; патент РФ №2227170, публ. 20.04.2004].

Предлагается использование сверхшитых полистиролов в качестве сорбентов для очистки минерализованных водных растворов производства капролактама от органических соединений [патент РФ №2403208, публ. 10.11.2010].

Другой областью практического использования сверхшитых полистиролов является биомедицина. Гранулированные сверхшитые полистиролы с модифицированной поверхностью оказались эффективными био- и гемосовместимыми сорбентами при их применении в технике гемосорбции для извлечения высокотоксичных органических соединений (молекулярной массой от 100 до 20000) из плазмы крови больных сепсисом, уремией и др. [патент РФ №2089283, публ. 1997].

В последнее время стали известны аналогичные сверхшитые полимерные сетки, образующиеся при пространственной сшивке не полимерных цепей, а молекул бензола, тиофена, пиррола [Lee J.M., Briggs M.E., Hasell T., Cooper A.I. / Adv. Mater. 2016, 28, p. 9804-9810; Wang H.L., Chen J.L., Zhang Q.X. / Adsorpt. Sci. Technol. 2006, 24, p. 17-28]. Получаемые сверхшитые полимеры имеют высокую внутреннюю поверхность до 1400 м²/г и большой объем пор до 1,5 см³/г, если исходным «мономером» является бензол. В полимерных сетках на основе тиофена или пиррола пористая структура оказалась менее развитой - внутренняя поверхность не превышала 480 и 320 м²/г, а суммарный объем пор 0,3 и 0,2 см³/г соответственно. Объем микропор для этих трех полимерных сеток составил 27, 73, 56% от суммарного объема пор. Размер пор в полимерах по данным низкотемпературной сорбции азота составил 0,9-1,5 нм. Другие сверхшитые сетки, обладающие высокой внутренней поверхностью до 1800 м²/г, были получены на основе производных карбазола [X. Yang, M. Yu, Y. Zhao, C. Zhang, X. Wang, J.X. Jiang / RSC Advances, 2014, 4, p. 61051-61055; L. Pan, Q. Chen, J.H. Zhu, J.-G. Yu, Y.J. He, B.H. Han / Polym. Chem., 2015, 6, p. 2478-2487], флуорена и его производных [M.G. Schwab, A. Lennert, J. Pahnke, G. Jonschker, M. Koch, I. Senkovska, M. Rehahn, S. Kaskel / J. Mater. Chem., 2011, 21, p. 2131-2135]. Получены также сверхшитые сетки на основе тетрафенилэтилена при сшивании диметилацеталем [S. Yao, X. Yang, M. Yu, Y. Zhang, J.X. Jiang / J. Mater. Chem. A, 2014, 2, p. 8054-8059]. Такие сверхшитые сетки имеют существенный недостаток, ограничивающий их использование в качестве технологических сорбционных материалов, поскольку их получают только в форме мелких частиц неправильной формы.

Все вышеперечисленные способы получения высокопористых полимеров весьма эффективны, но имеют существенный недостаток - плотность образцов превышает требуемый уровень для материалов лазерных мишеней (менее 100 мг/см^3), и они не могут быть получены в виде блочных образцов.

Анализируя методы синтеза и свойства различных типов сверхсшитых полимеров, авторы предположили, что формирование жестких сеток в присутствии большого количества «хорошего» растворителя, при концентрации полимера менее нескольких процентов, приведет к получению каркасно-структурированных высокопористых полимеров с требуемой низкой плотностью, менее 100 мг/см^3 . Образование достаточно прочного полимерного ксерогеля низкой плотности станет возможным при сшивании жесткоцепных линейных полимеров (поливинилнафталин, полиаценафтилен, поли-альфа-метилстирол, полифенилметилсилоксан и др.) из низкоконцентрированных растворов в растворителях класса хлоралканов. Такие полимеры будут иметь развитую микро-мезопористую структуру. Получение блоков малоплотных полимерных ксерогелей, требуемых для изготовления лазерной мишени, станет возможным при использовании методов сублимационной и сверхкритической сушки материалов.

В настоящее время подобные полимерные материалы не получают, а использование низкоплотных материалов на основе целлюлозы для лазерных мишеней ограничивается сложностью процесса получения и высокой хрупкостью таких ксерогелей.

Аналогом настоящего изобретения являются упомянутый патент РФ №2089283, в котором получают только гранулированные сверхсшитые полистиролы с удельной поверхностью до $1900 \text{ м}^2/\text{г}$. Набухшие в дихлорэтано сополимеры стирола с дивинилбензолом сшивают монохлордиметилэфиром или п-ксилилендихлоридом. По другому методу полимеры получают при «самосшивке» макроцепей хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом в присутствии катализатора реакции Фриделя-Крафтса. В приведенных примерах нет особых приемов получения низкоплотных материалов с использованием лиофильной либо сверхкритической сушки. Не вводятся также какие-либо порообразующие вещества. Поэтому плотность получаемых гранулированных образцов не может быть ниже 500 мг/см^3 . Общим признаком данного способа получения сверхсшитых полимеров и способа по настоящему изобретению является использование п-ксилилендихлорида в качестве кросс-агента при сшивании полимерных цепей с бензольными группами.

Другим аналогом является упомянутое авторское свидетельство СССР №948110, в котором описано получение сверхсшитых полистиролов, получаемых при сшивании цепей линейного полистирола в растворе, либо набухших сополимеров стирола с дивинилбензолом бифункциональным кросс-агентом диметилформалем. Диметилформаль, реагируя с бензольными группами соседних полимерных цепей, при иницировании катализатором - хлоридом алюминия, цинка, железа или олова, образует мостиковые сшивки метиленовыми группами. Конечный продукт получают в виде мелких частиц. Плотность таких материалов не может быть менее 500 мг/см^3 , так как не используются особые приемы высушивания и не вводятся какие-либо порообразователи. Общим признаком данного способа получения сверхсшитых полимеров и способа по настоящему изобретению является использование одного типа катализатора реакции Фриделя-Крафтса - тетрахлорида олова.

Наиболее близким к предлагаемому способу получения сверхсшитых полимеров монолитного типа по совокупности существенных признаков является способ получения сверхсшитых полистиролов монолитного типа, включающий процесс образования трехмерного полимера при сшивании макроцепей линейного полистирола в растворе бифункциональными кросс-агентами [вышеупомянутый патент США №3729457]. По этому способу получают высокопористые полимеры с

удельной поверхностью до 1500 м²/г. Общим признаком данного способа получения сверхсшитых полимеров и способа по настоящему изобретению является использование одностипных сшивающих реагентов - п-ксилилендихлорида и бис(хлорметил)-дифенила и растворителя - дихлорэтана. Так как в процессе синтеза блок полимерного органогеля разрушается из-за высокой экзотермичности реакции сшивания в концентрированном растворе полистирола (около 10 масс. %), а также на стадии промывок, конечный продукт получают в виде мелких частиц неправильной формы. Высушивание образцов проводится после промывок водой. Кажущаяся плотность полученных полимеров не менее 700 мг/см³.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является получение образцов высокопористых малоплотных полимеров монолитного типа с удельной поверхностью более 1000 м²/г и плотностью менее 500 мг/см³ для изготовления лазерных мишеней, необходимых для исследований в области инерциального термоядерного синтеза, а также для использования в сорбционных технологиях (поглощение и разделение газов и т.п.). Технический результат, достигаемый при этом, заключается в расширении функциональных возможностей.

Поставленная задача решается с достижением указанного технического результата благодаря предложенному способу получения малоплотных сверхсшитых полимеров методом сшивания полимерных цепей в растворах полимеров в органическом растворителе из класса хлоралканов бифункциональными кросс-агентами в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, отличающемуся тем, что для получения монолитных образцов высокопористых сетчатых полимеров с низкой плотностью: используют жесткоцепные полимеры линейного строения, содержащие ароматические циклы: поли-альфа-метилстирол, олигофенилметилсилоксан, поли-2-винилнафталин, поли-N-винилкарбазол, полиаценафтилен; проводят реакцию сшивания полимерных цепей в растворах полимеров с концентрацией 1-2 масс. %; в качестве бифункциональных сшивающих соединений используют бис-хлорметильные производные дифенила или бензола в количестве 1,5-2 моль на 1 моль повторяющегося звена полимера; проводят удаление растворителя из полимерных органических гелей после синтеза методом лиофильной сушки из бензола и методом сверхкритической сушки из диоксида углерода.

Краткое описание чертежей

На Фиг. 1 приведены изотермы сорбции и десорбции азота при 77 К для сверхсшитого полимера ПАМС-2.

На Фиг. 2 приведены Изотермы сорбции и десорбции азота при 77 К для сверхсшитого полимера ОФМС.

В обоих случаях в качестве кросс-агента использован бис-(хлорметил)-дифенил 1,5 моль. На обоих чертежах ссылочные позиции означают: 1 - высушивание от воды, 2 - метод сверхкритической сушки в диоксиде углерода.

Подробное описание изобретения

Для получения сверхсшитых сеток на основе поли-альфа-метилстирола (ПАМС) использовали образцы полимера с молекулярной массой 8000 (производится фирмой «abcГ GmbH» в Германии) и высокомолекулярного ПАМС, синтезированного методом низкотемпературной катионной полимеризации в среде хлористого метилена. Среди синтезированных в различных условиях образцов, для получения сшитых полимеров был выбран ПАМС со средней молекулярной массой 350000. Молекулярно-массовое распределение определяли методом гель-проникающей хроматографии.

Все полимерные сетки получены в результате реакции Фриделя-Крафтса боковых ароматических фрагментов полимерных цепей с бифункциональными кросс-агентами, п-ксилилендихлоридом и бис(хлорметил)-дифенилом. Реакция сшивания проводится в среде органического растворителя дихлорэтана, при концентрации исходного полимера 1-2%. После синтеза блоки набухших сверхсшитых полимеров

промываются ацетоном в экстракторе Сокслетта, а затем высушиваются в установке для сверхкритической сушки в диоксиде углерода, либо промываются бензолом и высушиваются методом лиофильной сушки в вакууме. Для сравнения свойств полученных материалов, часть образцов после синтеза и экстракции ацетоном промывали водой и сушили при 70-80°C, по аналогии с методом высушивания в ближайшем аналоге.

Исследования пористой структуры полученных сверхсшитых малоплотных полимеров проведены методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Nova-1200e (Фиг. 1, 2). Установлено, что все исследуемые полимерные сетки имеют развитую пористую структуру (табл. 1-3) с удельной поверхностью до 1700 м²/г (метод расчета БЭТ). Среди всех синтезированных полимеров максимальным суммарным объемом пор 5,5 см³/г, при относительном давлении азота 0,98 обладает сверхсшитый поли-аценафтилен.

Для всех синтезированных сверхсшитых полимеров, высушенных от растворителя (ацетона) в условиях сверхкритической сушки в диоксиде углерода, характерны высокие значения параметров пористой структуры (табл. 1, 2). Удельная поверхность и объем микропор увеличиваются в 1,5 раза для полимера на основе ПАМС-2, в 1,4 раза для ПАН, в 1,3 раза для ОФМС и ПАМС-1, в 1,2 раза для ПВН, при замене метода высушивания, от воды к сверхкритической сушке в диоксиде углерода. Суммарный объем пор при этом увеличивается более резко, в 5 раз для полимера на основе ОФМС, в 3,3 раза для ПАН, в 3,2 раза для ПАМС-2, в 2,8 раза для ПАМС-1 и в 1,9 раза для ПВН. Замена способа высушивания от воды к диоксиду углерода позволяет получать малоплотные материалы с кажущейся плотностью до 100 мг/см³ (табл. 1, 2).

После замены ацетона на воду в полимерах после синтеза и последующего прогрева (70-80°C - 24 час.), оказалось, что суммарный объем пор для всех образцов полимеров в несколько раз меньше, чем при сверхкритической сушке. При этом, среди всех образцов полимеров, высушенных от воды, также выделяется полимер на основе полиаценафтилена. После сшивания этого полимера п-ксилилендихлоридом объем пор в материале достигает 2,6 см³/г (табл. 3).

Удельная поверхность, объем микропор и суммарный объем пор снижаются (поверхность на 100 м²/г) для полимеров на основе ПАМС-1 и ПАМС-2 при замене метода высушивания от воды к лиофильной сушке от бензола. При этом значительно уменьшается плотность образцов, до 0,06 г/см³ для полимера на основе ПАМС-2, так как при испарении бензольных кристаллитов образуются крупные макропоры микронных размеров. В отличие от однородных сверхсшитых полимеров после сверхкритической сушки такие образцы представляют собой пеноподобные материалы. Тонкие прозрачные стенки в образцах имеют микропористую структуру, так как удельная поверхность достигает больших значений, до 800 м²/г.

Синтезированные сверхсшитые полимеры проявили себя как хорошие сорбционные материалы, способные удерживать значительное количество воды и органических растворителей (табл. 4).

Сущность изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1

Получение сверхсшитого поли-альфа-метилстирола

В конической колбе с 10 мл дихлорэтана растворяли 0,125 г поли-альфа-метилстирола ($M_w=8000$) (ПАМС-1) с использованием ультразвуковой водяной бани, вводили 0,133 г (0,5 моль на 1 моль полимерного звена) бис(хлорметил)дифенила и после его полного растворения при перемешивании вводили 0,12 мл хлорного олова. Реакционную смесь выдерживали 24 час при комнатной температуре, а затем при 60°C и 70°C по 24 часа (с обратным холодильником). Блок полимерного геля разрезали на крупные кусочки и вводили 10 мл ацетона. Раствор ацетона с

дихлорэтаном и остатками катализатора удаляли, вводили 15 мл ацетона и 1 мл $\text{HCl}_{\text{конц.}}$. На следующий день полимер промывали 2 раза ацетоном, а затем промывали ацетоном в экстракторе Соклетта в течение 8-10 час. Полученный полимер, набухший в ацетоне, хранили под слоем растворителя, часть полимера многократно промывали водой и сушили при 70-80°C в течение суток. Часть полимерного геля промывали бензолом и сушили методом лиофильной сушки в вакууме. Часть геля помещали в установку для сверхкритической сушки и удаляли растворитель диоксидом углерода. Полученные образцы полимера дополнительно сушили от следов ацетона при 70°C в течение суток. Аналогично получены полимеры с 1,0 и 1,5 моль бис(хлорметил)дифенил на 1 моль полимерного звена. Катализатор хлорное олово 2 моль на 1 моль кросс-агента.

Пример 2

Получение сверхсшитого высокомолекулярного поли-альфа-метилстирола

Аналогично примеру 1, с использованием синтезированного высокомолекулярного поли-альфа-метилстирола (ПАМС-2) (по данным гель-проникающей хроматографии $M_w=350000$). Количество кросс-агента от 0,5 до 2 моль на 1 моль полимерного звена, катализатора 2 моль на 1 моль кросс-агента.

Синтез высокомолекулярного поли-альфа-метилстирола

Мономер альфа-метилстирол очищали от ингибитора, пропуская через небольшую стеклянную колонку ($D=1$ см, $L=15$ см) с пористым дном, заполненную силикагелем для хроматографии (размер частиц 60-200 мкм) (высота слоя 9 см). В трехгорлую колбу с центральной двухлопастной мешалкой, термометром и трубкой для ввода инертного газа вводили 230 мл хлористого метилена (без дополнительной очистки) и 35 мл мономера, включали подачу инертного газа аргона. Смесь охлаждали до -70°C. Катализатор 48% раствор трифторида бора в диэтиловом эфире разбавляли хлористым метиленом (5 мл), охлаждали до -27°C и постепенно вводили в раствор мономера при сильном перемешивании. После ввода катализатора смесь перемешивали 1 час до образования блока, а затем выдерживали при -70 ÷ -75°C в течение 40 мин. После размораживания реакционной массы до комнатной температуры, образовавшийся раствор небольшими порциями по 15-20 мл, вводили в метиловый спирт (150 мл на 2-3 порции раствора полимера). Выделившийся полимер промывали 3 раза метиловым спиртом, отжимали избыток спирта и сушили 24 час при комнатной температуре, а затем при 70°C под вакуумом водоструйного насоса в течение 18-24 час.

Пример 3

Получение сверхсшитого олигофенилметилсилоксана

Аналогично примеру 1, с использованием олигофенилметилсилоксана (ОФМС). Кросс-агент бис(хлорметил)дифенил или пара-ксилилендихлорид (1,5 моль на 1 моль полимерного звена).

Пример 4

Получение сверхсшитого поли-N-винилкарбазола

Аналогично примеру 1, с использованием поли-N-винилкарбазола (ПВК). Поли-N-винилкарбазол получен термической полимеризацией мономера в запаянных ампулах при 120°C в течение 4 суток. Кросс-агент бис(хлорметил)дифенил или пара-ксилилендихлорид (1,5 моль на 1 моль полимерного звена).

Пример 5

Получение сверхсшитого полиаценафтилена

Аналогично примеру 1, с использованием полиаценафтилена (ПАН). Полиаценафтилен получен термической полимеризацией мономера в запаянных ампулах при 120°C в течение 4 суток. Кросс-агент бис(хлорметил)дифенил или пара-ксилилендихлорид (1,5 моль на 1 моль полимерного звена).

Пример 6

Получение сверхсшитого поли-2-винилнафталина

Аналогично примеру 1, с использованием поли-2-винилнафталина (ПВН). Поли-2-винилнафталин получен термической полимеризацией мономера в запаянных ампулах при 80°C, затем при 100°C в течение 3, 4 суток соответственно. Кросс-агент бис(хлорметил)дифенил или пара-ксилилендихлорид (1,5 моль на 1 моль полимерного звена).

Анализ способа получения полимерного сорбента по настоящему изобретению и известных технических решений показывает, что не имеется совокупности признаков, тождественных данному способу по технической сущности. Сопоставительный анализ заявляемого решения с прототипом показывает, что заявленное решение отличается от прототипа условиями получения сверхсшитых полимеров и типом исходных полимеров для их синтеза.

Таким образом, настоящий способ соответствует условию изобретения «новизна».

Способ по настоящему изобретению не следует явным образом из существующего уровня техники. Это позволяет сделать вывод о том, что данное решение соответствует условию «изобретательский уровень».

Данное решение обеспечивает достижение указанного технического результата, может быть реализовано при использовании полученных высокопористых полимеров в качестве сорбентов, например, при очистке загрязненной воздушной среды и в других сорбционных технологиях, обеспечивая возможность многократного воспроизведения. Это позволяет сделать вывод об удовлетворении условию «промышленная применимость».

Таблица 1. Характеристики пористой структуры сверхсшитых полимеров на основе поли-альфа-метилстирола и бис-(хлорметил)-дифенила

Исходный полимер*	Кросс-агент, моль**	Высушивание***	Удельная поверхность пор (БЭТ), м ² /г	Объем микропор, (<3нм) см ³ /г	Суммарный объем пор, (<160нм) см ³ /г	Плотность, мг/см ³
ПАМС-1	0,5	Т	460	0,24	0,57	540
ПАМС-1	1,0	Т	740	0,38	0,67	650
ПАМС-1	1,5	Т	880	0,43	0,90	670
ПАМС-1	1,5	Лио	800	0,42	0,64	170
ПАМС-1	1,5	СК	1064	0,57	4,51	180
ПАМС-2	0,5	Т	580	0,31	0,74	550
ПАМС-2	0,5	Лио	390	0,21	0,65	60
ПАМС-2	0,5	СК	690	0,37	2,87	110
ПАМС-2	1,0	Т	790	0,41	0,87	550
ПАМС-2	1,5	Т	910	0,48	1,04	530
ПАМС-2	1,5	Лио	800	0,42	0,69	120
ПАМС-2	1,5	СК	1390	0,74	3,33	100
ПАМС-2	2,0	Т	940	0,50	0,94	700

* - ПАМС-1 и ПАМС-2 – поли-альфа-метилстирол с молекулярной массой 8000 и 350000 соответственно;

** - количество кросс-агента на 1 моль полимерного звена;

*** - методы высушивания – "Т" от воды, 80°C, 24 час, "Лио" – лиофильная сушка полимера, набухшего в бензоле, "СК" – сверхкритическая сушка в CO₂ (замена ацетона).

Таблица 2. Характеристики пористой структуры сверхсшитых полимеров на основе линейных полимеров и бис-(хлорметил)-дифенила (1.5 моль/1 моль полимерного звена)

Исходный полимер*	Высушивание	Удельная поверхность пор (БЭТ), м ² /г	Объём микропор, (<3нм) см ³ /г	Суммарный объём пор, (<160нм) см ³ /г	Плотность, мг/см ³
ОФМС	Т	680	0,36	0,60	780
ОФМС	СК	860	0,47	2,97	150
ПВК	Т	860	0,45	1,78	530
ПВК	СК	610	0,33	1,20	60
ПАН	Т	1220	0,65	1,67	980
ПАН	СК	1680	0,90	5,50	170
ПВН	Т	900	0,48	1,10	540
ПВН	СК	1080	0,57	2,04	90

* - ОФМС – олигофенилметилсилоксан, ПВК – поли-N-винилкарбазол, ПАН – полиаценафтилен, ПВН – поли-2-винилнафталин.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры сверхсшитых полимеров на основе линейных полимеров и пара-ксилилендихлорида (1.5 моль/1 моль полимерного звена)

Исходный полимер	Высушивание	Удельная поверхность пор (БЭТ), м ² /г	Объём микропор, (<3нм) см ³ /г	Суммарный объём пор, (<160нм) см ³ /г	Плотность, мг/см ³
ПАМС-2	Т	1040	0,55	1,66	520
ОФМС	Т	560	0,30	0,64	630
ПВК	Т	820	0,44	1,96	820
ПАН	Т	1060	0,56	2,61	670
ПВН	Т	1060	0,56	1,88	430

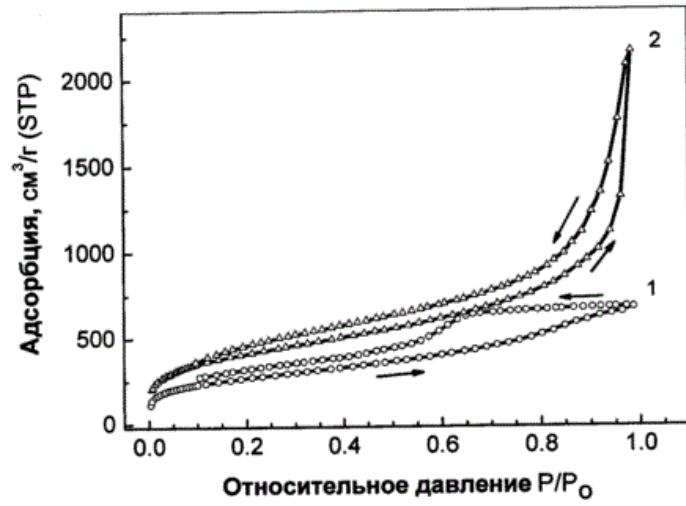
Таблица 4. Сорбционные свойства сверхсшитых полимеров альфа-метилстирола (кросс-агент бис-(хлорметил)-дифенил)

Исходный полимер	Кросс-агент, моль	Максимальное поглощение, мл/г		
		вода	этанол	толуол
ПАМС-1	0,5	1,4	2,5	17,4
ПАМС-1	1,0	1,7	9,0	16,3
ПАМС-1	1,5	2,3	5,1	5,0
ПАМС-2	0,5	2,5	2,5	7,0
ПАМС-2	1,0	2,8	5,6	6,9
ПАМС-2	1,5	3,7	5,4	5,5

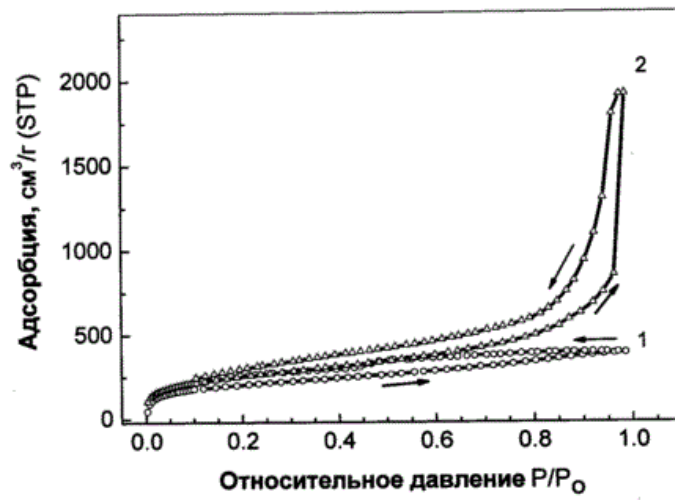
Формула изобретения

Способ получения малоплотных сверхсшитых полимеров методом сшивания полимерных цепей в растворах полимеров в органическом растворителе из класса хлоралканов бифункциональными кросс-агентами в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, отличающийся тем, что для получения монолитных образцов высокопористых сетчатых полимеров с низкой плотностью:

- используют жесткоцепные полимеры линейного строения, содержащие ароматические циклы: поли-альфа-метилстирол, олигофенилметил-силоксан, поли-2-винилнафталин, поли-N-винилкарбазол, полиаценафтилен;
- проводят реакцию сшивания полимерных цепей в растворах полимеров с концентрацией 1-2 масс. %;
- в качестве бифункциональных сшивающих соединений используют бис-хлорметильные производные дифенила или бензола в количестве 1,5-2 моль на 1 моль повторяющегося звена полимера;
- проводят удаление растворителя из полимерных органических гелей после синтеза методом лиофильной сушки из бензола и методом сверхкритической сушки из диоксида углерода.



Фиг. 1



Фиг. 2